

# Trabajo Fin de Grado

Estudio de la cristalización de polialcoholes para  
su uso como material de cambio de fase

Autor/es

Miguel Navarro García

Director/es

Ana Lázaró Fernández  
Mónica Delgado Gracia

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2019

# **1. Resumen**

El trabajo realizado estudia la cristalización del xilitol para su uso como material de cambio de fase.

En primer lugar, se ha llevado a cabo una revisión de la bibliografía acerca del almacenamiento de energía térmica mediante materiales de cambio de fase, prestándose especial atención a los polialcoholes, y centrándose dicha revisión en el xilitol. Se hablará de las propiedades térmicas del xilitol, así como de las técnicas de caracterización empleadas.

La instrumentación empleada para el estudio de la cristalización incluye un reómetro de esfuerzo controlado, un agitador magnético con control de temperaturas y un calorímetro diferencial de barrido (DSC). También se han realizado difractogramas de rayos X de muestras de xilitol.

Con el fin de estudiar la influencia de la agitación en la velocidad de cristalización, se emplea un reómetro de esfuerzo controlado. El reómetro de esfuerzo controlado mide la viscosidad de la muestra en estado líquido, por lo que cuando se observan aumentos en el valor de la viscosidad, se puede afirmar que la muestra comienza a cristalizar. Con los ensayos del reómetro se pretende estudiar la aceleración de la velocidad de cristalización del xilitol mediante agitación. Para ello, se van a utilizar dos tipos de sistemas y distintas condiciones de ensayo, y se hará una comparación de los distintos resultados obtenidos.

Para realizar una observación del mismo fenómeno de cristalización mediante agitación se emplea el agitador magnético. Las pruebas en el agitador se han grabado con una cámara termográfica para detectar cambios en la temperatura de las muestras. También se ha controlado la temperatura del xilitol a partir de dos sondas Pt100. Para comprobar la estructura de los cristales formados en los diferentes ensayos de cristalización se realizan pruebas en el calorímetro diferencia de barrido y de difracción de rayos X.

Por último, se revisarán los resultados obtenidos en los ensayos y se terminará el trabajo extrayendo conclusiones de estos para finalmente proponer las líneas de futuro en esta línea de investigación.

# Índice

1. Resumen .....	1
2. Introducción.....	4
2.1 Motivación.....	4
2.2 Objetivos, alcance y marco del trabajo.....	4
3. Estado de la literatura .....	7
3.1 Almacenamiento de energía térmica (TES) y Material de cambio de fase (PCM) .....	7
3.2 Alcoholes de azúcar (SA).....	8
3.3 Cristalización.....	10
3.4 Reología.....	10
4. Materiales y metodología .....	12
4.1 Propiedades del xilitol .....	12
4.2 Metodología.....	12
4.2.1 Reómetro de esfuerzo controlado .....	12
4.2.2 Agitador Magnético .....	17
4.2.3 Calorímetro diferencial de barrido .....	18
4.2.4 Difractograma de rayos X .....	20
5. Resultados.....	22
5.1 Resultados del reómetro .....	22
5.2 Resultado del agitador .....	24
5.3 Resultados del calorímetro diferencial de barrido .....	26
5.4 Difractogramas .....	28
6. Conclusiones.....	30
7. Bibliografía.....	32
Anexo 1. Procedimientos de operación .....	34
Reómetro .....	34
Agitador magnético .....	36
Calorímetro diferencial de barrido .....	36
Anexo 2. Tabla de características del agitador.....	38
Anexo 3. Características del reómetro.....	39

## Índice de Figuras y Tablas

Figura. 1.Comparación de la densidad de energía entre agua y un material de cambio de fase.....	4
Figura. 2.Eschema de los materiales utilizados para almacenamiento de energía. (Zalba et al., 2003) .....	7
Figura. 3.Diagrama de fases de una mezcla punto eutéctico. Fuente: Apuntes de la asignatura de fundamentos de materiales, José Antonio Rojo. ....	9
Figura. 4.Estructura química del xilitol. Fuente: NIST. ....	12
Figura. 5.Eschema de las partes del reómetro. Fuente: Manual de instrucciones del reómetro AR-G2. ....	13
Figura. 6.Fotografía del panel frontal del reómetro.....	14
Figura. 7.Eschema de la geometría de plato plano. Fuente: Manual del reómetro AR-G2. ....	15
Figura. 8.Eschema de la geometría del sistema de cilindros concéntricos. Fuente: Manual del reómetro AR-G2.....	16
Figura. 9.Foto del agitador magnético M2D-Pro. ....	17
Figura. 10.. Eschema de la cámara de un calorímetro diferencial de barrido. Fuente: netzsch.com .....	18
Figura. 11.Cálculo del diagrama Temperatura-tiempo de una muestra. Fuente:netzsch.com .....	19
Figura. 12.Calibración de sensibilidad del calorímetro. Fuente:netzsch.com .....	19
Figura. 13.Eschema del funcionamiento del instrumento. Fuente: Introducción a difractogramas de la universidad de Cartagena. ....	20
Figura. 14.Eschema de la difracción de los rayos X. Apuntes de la asignatura de materiales, José Antonio Rojo. ....	21
Figura. 15.Viscosidad en función de la velocidad de cizalladura .....	22
Figura. 16.Viscosidad en función de la temperatura a $10\text{ s}^{-1}$ .....	22
Figura. 17.Viscosidad en función del tipo de ensayo y posición del cristal. Ensayos a $90^{\circ}\text{C}$ y $10\text{ s}^{-1}$ .....	23
Figura. 18.Viscosidad en función del sistema del ensayo. Temperatura $90^{\circ}\text{C}$ y velocidad de cizalladura $10\text{ s}^{-1}$ .....	23
Figura. 19.Fotografía con la cámara termográfica. ....	24
Figura. 20.Fotografía de la cámara termográfica del xilitol cristalizando.....	25
Figura. 21.Gráfico de dos sondas Pt100 durante la noche en vasos con xilitol cristalizando.....	25
Figura. 22.Calentamiento no homogéneo de la placa calefactora del agitador .....	26
Figura. 23.Gráfica entalpía-temperatura de 6 muestras distintas .....	26
Figura. 24.Señales del DSC en cuatro muestras distintas. ....	27
Figura. 25.Difractogramas de los ensayos.....	28
Figura. 26.Cristal de xilitol bajo el microscopio. ....	28
Figura. 27.Cristalización del xilitol en un vaso de precipitados.....	29
Figura. 28.Cristalización de xilitol en el plato Peltier. ....	29
Figura. 29.Jeringuilla de polipropileno. ....	35
Tabla 1. Propiedades de los materiales de cambio de fase. Fuente: (Zalba et al, 2003). 8	
Tabla 2. Propiedades del xilitol. Fuente: Palomo del Barrio, 2017.....	12
Tabla 3. Entalpía y temperaturas. ....	27
Tabla 4. Características del agitador.....	38

## 2. Introducción

### 2.1 Motivación

En la actualidad, debido a la limitación de los recursos naturales de los que disponemos, es indispensable la búsqueda de la mayor eficiencia posible. En el campo de la energía, resulta de especial relevancia el aprovechamiento de fuentes renovables como la solar o la eólica. Dada la intermitencia de ambos recursos y la no coincidencia temporal entre su disponibilidad y la demanda, resulta necesario el estudio de sistemas de almacenamiento de energía. Se ha incrementado el interés de los polialcoholes como materiales de cambio de fase. Su bajo coste y ser medioambientalmente no perjudiciales hace que sean materiales atractivos para su uso, sobre todo para aplicaciones de aprovechamiento de energía solar de baja temperatura. Este tipo de aplicaciones requiere materiales que tengan un punto de fusión más bajo, como es el caso de los polialcoholes.

Existen distintas técnicas de almacenamiento de energía, pero en este trabajo se pone la mirada sobre el almacenamiento de energía térmica utilizando xilitol como material para acumular la energía térmica en su cambio de fase sólido-líquido. Los materiales de cambio de fase permiten almacenar más energía térmica que los empleados para almacenar la energía mediante calor latente en un cierto intervalo de temperaturas (Figura 1.)

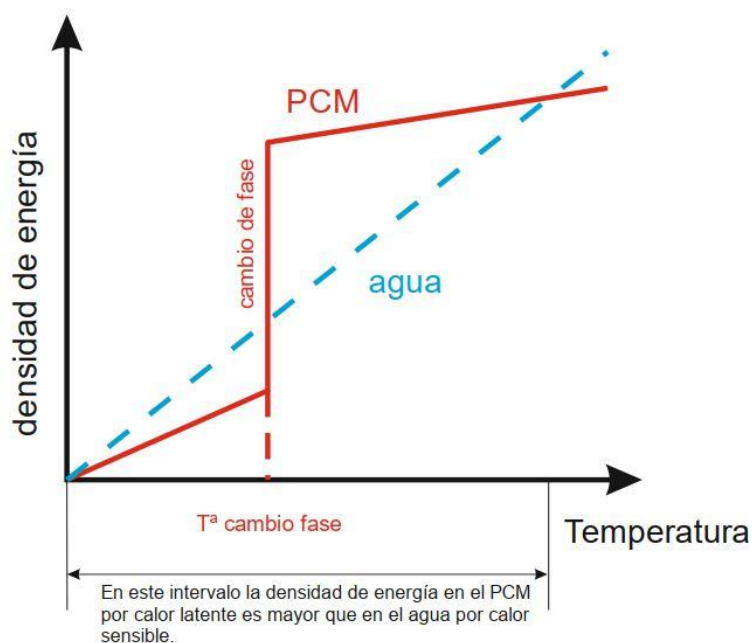


Figura. 1. Comparación de la densidad de energía entre agua y un material de cambio de fase.

Uno de los problemas principales del xilitol es su lenta cristalización, que evita una rápida transferencia de calor. A pesar de esto, el xilitol aparece cada vez más en artículos de revistas de divulgación científica e incluso en proyectos internacionales como el 'SAMSSA' (<http://samssa.eu/>).

### 2.2 Objetivos, alcance y marco del trabajo

El objetivo del trabajo es estudiar el comportamiento del xilitol para poder comprobar su viabilidad como material de cambio de fase. El trabajo se enmarca en un proyecto de

I+D+i orientada a los Retos de la sociedad realizado por el GITSE (Grupo de Ingeniería Térmica y Sistemas Energéticos), grupo perteneciente a la Universidad de Zaragoza. Este proyecto se titula como: 'HYBRITES: Integración de almacenamiento térmico en la hibridación de la generación en sistemas de calefacción y refrigeración de distrito con bombas de calor, energía solar y biomasa.' Referencia ENE2017-87711-R.

El xilitol es un compuesto que fue descubierto en 1891 (Ur-Rehman *et al.*, 2015), cuyo uso está más extendido en el ámbito de la alimentación. Son pocos los trabajos que han investigado acerca de su posible uso como material de cambio de fase. Debido a un creciente interés de los polialcoholes para su uso como material de almacenamiento de energía térmica, es necesario un estudio más profundo de diferentes compuestos, tanto de las sustancias puras como de sus mezclas binarias, para poder determinar si es posible una aplicación de estos en el mercado. El estudio del xilitol en concreto aparece como un primer acercamiento para determinar la viabilidad de una mezcla xilitol-eritritol como material de cambio de fase, debido a las buenas propiedades de su mezcla eutéctica, teniendo una entalpía de cambio de fase de 247.9 kJ/kg y una temperatura de fusión de 84.9 °C (Diarce *et al.*, 2015).

El xilitol presenta un subenfriamiento estable, puede mantener el estado líquido a temperaturas menores a su punto de fusión. Cuando se produce su cristalización en estas condiciones, el xilitol transfiere calor al exterior mediante el fenómeno conocido como recalcancia. Esto permite que el xilitol pueda ser un material adecuado para el almacenamiento de energía térmica a medio o largo plazo.

Sin embargo, también aparecen algunos problemas, principalmente en el tiempo de cristalización. Existen técnicas que pueden mejorar la velocidad de cristalización del xilitol, como pueden ser la agitación mecánica, el burbujeo, la adición de sustancias nucleantes, etc. (Godin *et al.*, 2017). La velocidad de cristalización del xilitol no se ha estudiado en profundidad, y aunque sí existen estudios al respecto como Seppälä *et al.*, 2010, Godin *et al.*, 2017 y Duquesne *et al.*, 2017, no se han estudiado a fondo las técnicas utilizadas en este TFG.

En Seppälä *et al.*, 2010 se estudia cómo afectan distintos aditivos a la velocidad de cristalización del xilitol y en Godin *et al.*, 2017 se ha estudiado el funcionamiento de un vaso de precipitados lleno de xilitol y activando la cristalización mediante burbujeo. En este trabajo, se aborda el problema de la cristalización del xilitol mientras se cizalla la muestra de xilitol. Aunque en Godin *et al.*, 2017 se habla del coste elevado del diseño de un tanque prototipo que pueda cizallar mecánicamente la muestra, el TFG es una primera fase para el diseño de un tanque que trabaje con estas condiciones y que no tenga un coste demasiado elevado. Para el estudio de la velocidad de cristalización, se utilizan un reómetro de esfuerzo controlado y un agitador magnético con control de temperaturas. El reómetro permite controlar los valores de viscosidad de una muestra. Cuando la muestra de xilitol líquido comienza a cristalizar, aumenta a su vez el valor de la viscosidad de la muestra hasta valores muy altos, donde se da como terminado el ensayo. Para evitar el contacto entre el cristal que comienza la cristalización y la geometría se cubre la muestra ya colocada en el reómetro con más muestra de xilitol líquido.

Los ensayos con el agitador magnético permiten una primera aproximación al de un tanque agitador utilizando vasos de vidrio proporcionados por el Servicio de Soplado de Vidrio de la Universidad de Zaragoza. En estos ensayos, la pastilla agitadora cizalla la muestra de xilitol del vaso, habiendo añadido un cristal para comenzar la cristalización.

Mediante una cámara termográfica se determinan cambios de temperatura mientras cristaliza el xilitol, que además son controlados por sondas Pt100.

En el estudio de Diarce *et al.*, 2015 se nombra que el xilitol puede existir en dos estructuras cristalinas distintas. Para poder conocer si las condiciones de los ensayos anteriores han alterado la estructura cristalina del xilitol, se han realizado ensayos en un calorímetro diferencial de barrido o DSC, y en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia se han realizado difractogramas en las muestras cristalizadas en los ensayos del reómetro y del agitador magnético.

### 3. Estado de la literatura

#### 3.1 Almacenamiento de energía térmica (TES) y Material de cambio de fase (PCM)

El almacenamiento de energía térmica no solo se usa en situaciones de generación de energía por una fuente renovable, sino también como un seguro de emergencia ante faltas de energía, para resolver problemas de inercia térmica o de protección térmica. (Zalba *et al.*, 2003)

Este tipo de almacenamiento se puede realizar de dos maneras distintas (Figura 2). Por medio de reacciones químicas o por almacenamiento por energía térmica en materiales en los que se produce una variación de su temperatura o de estado, pero no de su composición. Dentro de este último tipo de almacenamiento, se distingue entre el almacenamiento mediante calor latente y almacenamiento por calor sensible (Zalba *et al.*, 2007). El almacenamiento por medio de reacciones químicas se realiza mediante reacciones reversibles, que pueden ser exotérmicas o endotérmicas según el sentido de ésta.

Por otro lado, el almacenamiento por calor sensible se produce por diferencias de temperatura; y el almacenamiento por calor latente se produce mediante cambios de fase del material acumulador (Figura 2). Por lo general, se utiliza el cambio de fase es de sólido a líquido debido a las menores variaciones de densidad y elevadas variaciones de energía que se producen en el cambio de estado frente a las transiciones sólido-sólido o líquido-vapor.

La preferencia de utilizar uno de estos dos métodos está basada en la aplicación del almacenamiento. Así, puede ser recomendable el uso de almacenamiento por calor latente en lugar de por calor sensible si en el rango de temperatura de operación de la aplicación, tiene una mayor densidad de energía térmica almacenada (Figura 1).

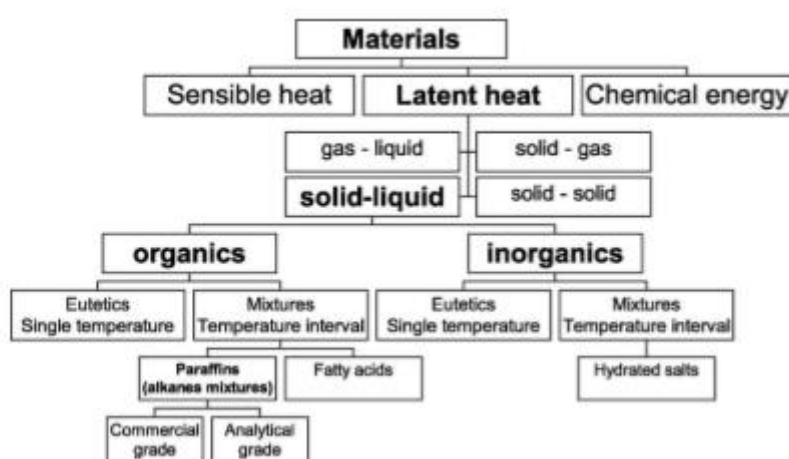


Figura. 2. Esquema de los materiales utilizados para almacenamiento de energía. (Zalba *et al.*, 2003)

Los materiales empleados para el almacenamiento por calor latente se denominan materiales de cambio de fase. En estos materiales la entalpía de una fase es muy superior a la de las otras, por lo que la absorción o cesión de energía térmica se realiza cuando el



material cambia de estado. Este tipo de materiales se puede clasificar en orgánicos e inorgánicos (Zalba *et al.*, 2003). Entre los materiales inorgánicos se encuentran las sales hidratadas; y en los orgánicos las parafinas y los ácidos grasos.

Hay muchas cualidades importantes para la elección de un material u otro. En Zalba *et al.*, 2003, se nombran algunas de ellas, como que la temperatura de cambio de fase se ajuste a la temperatura de operación del sistema en cuestión, que la variación de entalpía sea alto, poco subenfriamiento, etc. Así, por ejemplo, los materiales de fase inorgánicos tienen una alta entalpía de cambio de fase, aunque son corrosivos; y los orgánicos tienen una gran estabilidad térmica y química. En los últimos años, y debido al cambio de temperaturas de trabajo de nuevas aplicaciones del almacenamiento térmico, los alcoholes del azúcar, también llamados polioles, polialcoholes o ‘sugar-alcohols’ en la comunidad científica, han tomado importancia para su uso como material de cambio de fase. Se recogen en la tabla 1 algunas de las propiedades deseables de los materiales de cambio de fase.

Tabla 1. Propiedades de los materiales de cambio de fase. Fuente: (Zalba *et al.*, 2003).

Térmicas	Físicas	Químicas	Económicas
Temperatura de cambio de fase apropiada para la aplicación	Baja variación de densidad	Estabilidad	Barato y abundante
Alta entalpía de cambio de fase cerca de la temperatura de uso	Alta densidad	Inexistencia de separación entre fases	
Alta conductividad térmica en las fases líquida y sólida (aunque no siempre)	Subenfriamiento bajo o inexistente	Compatibilidad con los materiales del contenedor	
		No tóxico, ni inflamable ni contaminante	

### 3.2 Alcoholes de azúcar (SA)

Los alcoholes del azúcar (SA, del inglés Sugar Alcohols) son carbohidratos de baja densidad. Estos compuestos orgánicos se caracterizan por una entalpía de fusión elevada, a la vez que mantienen una buena estabilidad térmica y no son corrosivos ni tóxicos. No obstante, no existe un número elevado de trabajos en la literatura acerca de estos compuestos como materiales de cambio de fase debido principalmente a su punto de fusión cercano a los 100°C, que limitaba su rango de aplicaciones (Palomo Del Barrio *et al.*, 2016). Debido a la aparición de nuevas aplicaciones con temperaturas de aplicación cercanas a 100°C, los polialcoholes y sus mezclas han tomado relevancia. Además, los polialcoholes, aunque no han sido estudiados como materiales de cambio de fase, son compuestos que sí han sido estudiados dentro del campo de la industria alimentaria y farmacéutica (aunque en otras condiciones) y son relativamente baratos.

Para el uso de los polialcoholes en este tipo de aplicaciones, es conveniente tener en cuenta el fenómeno de la recalcancia. La recalcancia es un fenómeno por el cual algunas sustancias ceden calor cuando ocurre un cambio de fase, normalmente traduciéndose en un aumento de temperatura en la muestra. La recalcancia aparece en sustancias donde aparece un estado metaestable en una de las fases, que impide un cambio de estado, aunque se sobrepase el punto de fusión. Cuando aparece una perturbación en la sustancia lo suficientemente grande, comienza el cambio de fase acompañado de una cesión de calor, que aumenta la temperatura del material hasta su punto de fusión.

El trabajo de Palomo Del Barrio *et al.*, 2016 estudia mezclas binarias eutécticas de distintos polialcoholes. Una mezcla eutéctica de dos sustancias es la mezcla cuya proporción de las dos sustancias hace que el paso de líquido a sólido no esté afectado por fases binarias del sólido de una de las sustancias. Ambas sustancias solidifican a la vez, a la menor temperatura posible (Figura 3).

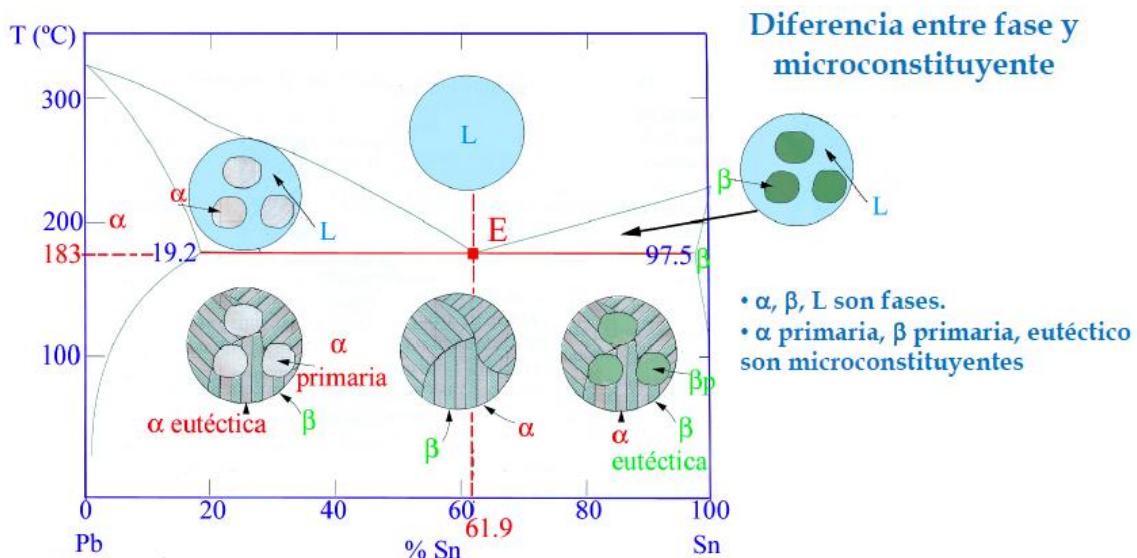


Figura. 3. Diagrama de fases de una mezcla punto eutéctico. Fuente: Apuntes de la asignatura de fundamentos de materiales, José Antonio Rojo.

El estudio destaca cuatro mezclas posibles. 1) adonitol/eritritol, 2) xilitol/eritritol, 3) arabitol/xilitol y 4) arabitol/eritritol. Estas cuatro mezclas tienen una alta entalpía de fusión y sus temperaturas de fusión no son excesivamente altas. Así, las entalpías de fusión son, respectivamente, 254 J/g, 270 J/g, 243 J/g y 254 J/g. Las temperaturas de fusión eutécticas son 87°C, 82°C, 77°C y 86°C, respectivamente.

Diarce *et al.*, 2015 estudia los diagramas de fase de tres mezclas distintas, entre las que se encontraba la mezcla eritritol/xilitol anteriormente mencionada, encontrando un punto eutéctico único en un porcentaje molar del 75% de xilitol. Así, mientras que el xilitol tiene una entalpía de fusión de entre 219 y 263 J/g y una temperatura de fusión de cerca de 94 °C y el eritritol tiene una entalpía de fusión de entre 310 y 340 J/g y una temperatura de fusión superior a 116°C, la mezcla eutéctica de estos dos componentes tiene una entalpía de fusión de 248.7 J/g y una temperatura de fusión de 83.9°C, temperatura de fusión inferior a las anteriores.

A pesar de la mejora de algunas de sus características, como de una menor temperatura de fusión manteniendo una alta entalpía de cambio de fase, existe una propiedad fundamental para el uso de un material como material de cambio de fase; la velocidad de cristalización. Mientras que el eritritol como sustancia pura tiene una alta velocidad de cristalización (según Diarce *et al.*, 2015, es inmediata su cristalización), en el xilitol y en la mezcla eutéctica la velocidad de cristalización es mucho menor, con un máximo de velocidad 0,8 mm/h a 50°C para el sistema utilizado.

### **3.3 Cristalización**

La cristalización es el proceso por el cual una sustancia cambia de estado sólido a estado líquido. La cristalización, puede darse mediante dos tipos distintos de nucleación; primaria o secundaria. Mientras que la cristalización primaria se da cuando aparecen núcleos en la propia solución, la nucleación secundaria se da cuando nuevos núcleos aparecen a partir de cristales ya presentes en la solución (Agrawal e Paterson, 2015).

La nucleación primaria es importante en el inicio de la cristalización, pero la nucleación secundaria cobra más importancia una vez ya han aparecido los primeros núcleos en la solución. Cuando aparecen estos núcleos, el crecimiento de éstos hacen que sea la nucleación secundaria el mecanismo por el cual cristaliza el material, suponiendo que sean de un tamaño superior al crítico. Los núcleos formados por nucleación secundaria pueden aparecer en la capa de solución cercana al cristal, o ser el propio cristal quien produce los núcleos. Los núcleos formados de la capa de solución aparecen por cizalla en la solución o por un contacto de un núcleo con una superficie, pero los núcleos que aparecen por el cristal son partes del cristal que se han separado debido a un desgaste de este después de su crecimiento, también provocado por cizalla en la solución o un impacto. Es decir, tanto la cizalla como un contacto con el cristal generan núcleos, que aparecen de la solución cercana al cristal, y del propio cristal, si se ha visto desgastado.

En el caso del xilitol, es necesario un cristal para que comience este fenómeno; es decir, sólo cristaliza mediante mecanismos de nucleación secundaria. Para que la muestra de xilitol comience a cristalizar es necesario tanto la presencia de un cristal como la de cizalladura en la muestra. El xilitol además cristaliza de manera polimórfica, es decir, que puede cristalizar con distintos tipos de estructuras cristalinas. De las dos estructuras cristalinas en las que puede existir el xilitol, sólo se ha encontrado el xilitol en la primera forma, pues la temperatura de trabajo de los ensayos es superior a la temperatura de fusión de la segunda forma (Diarce *et al.*, 2015). Pero, aunque el xilitol requiere de un núcleo para que comience la cristalización, para subenfriamientos muy elevados, no es necesaria la presencia de este núcleo para que empiece el proceso de cristalización, aunque sí necesita de una perturbación, como un cambio de presión repentino.

### **3.4 Reología**

La reología es la ciencia que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación de los materiales que son capaces de fluir (Barnes, 2000). En este trabajo, a través de la medida de la viscosidad utilizando un reómetro de esfuerzo controlado, se cuantifica el tiempo de inducción y el tiempo de cristalización de una muestra de xilitol a distintos niveles de subenfriamiento. Cuando toda la muestra se encuentra en fase líquida, el reómetro marca un valor de viscosidad, que dependerá de la temperatura de la muestra. Una vez la muestra empiece a cristalizar, la medida de la viscosidad aumentará hasta valores muy altos. Es entonces cuando se podrá dar como finalizada la cristalización.

Para una correcta medida de la viscosidad del reómetro, es importante la correcta colocación en el instrumento de la muestra. La tensión superficial de la muestra ayudará a la correcta colocación de la muestra en el reómetro, pues se requiere que la muestra esté contenida en el área de la geometría usada.

## 4. Materiales y metodología

### 4.1 Propiedades del xilitol

El xilitol es muy utilizado en la industria farmacéutica y alimenticia como sustituto del azúcar. El xilitol es un polialcohol de fórmula química  $C_5H_{12}O_5$  y tiene un peso molecular de 152,148 g/mol. Siendo un polialcohol, tiene grupos OH en su estructura química (Figura 4).

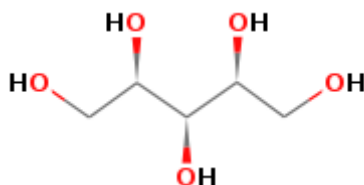


Figura. 4. Estructura química del xilitol. Fuente: NIST.

El xilitol es una sustancia que no es corrosiva ni tóxica, con una alta entalpía de fusión y un aumento de volumen del 10% en su cambio de fase. Estas características hacen que sea deseable para su uso como PCM. Sin embargo, la velocidad de cristalización es muy lenta. El xilitol además puede sufrir subenfriamientos sin que comience la cristalización. Aunque esto se pueda ver como una desventaja, en el caso del xilitol puede ser una ventaja, ya que debido a la recalcancia que aparece cuando comienza a cristalizar la muestra subenfriada, se puede utilizar el xilitol para aplicaciones a medio o largo plazo.

En el estudio de Del Barrio *et al.*, 2017 se trabaja sobre ciertas propiedades del xilitol, en este caso punto de fusión, calor latente, calor específico, conductividad térmica, difusividad térmica, densidad, expansión volumétrica y viscosidad. Para el trabajo aquí presentado, es importante conocer el punto de fusión, el calor latente, el calor específico y la densidad del xilitol en ambos estados. Así, se obtiene la siguiente tabla de propiedades.

Tabla 2. Propiedades del xilitol. Fuente: Palomo del Barrio, 2017.

Entalpía	219-267 J/g
Temperatura de fusión	365-369 K
Densidad sólido	1,47 g/cm <sup>3</sup>
Densidad líquido	1,332g/cm <sup>3</sup>
Calor específico	1,60 J/g/K
Viscosidad a 90°C	0,63 Pa·s

### 4.2 Metodología

Se han utilizado cuatro aparatos distintos en la realización del trabajo. Un reómetro de esfuerzo controlado, una cámara digital termográfica, un agitador magnético con control de temperatura y un calorímetro diferencial de barrido. Además, se han realizado ensayos de difracción de rayos en el Servicio de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza. Los procedimientos de ensayo de la distinta instrumentación se tratan en el anexo 1.

#### 4.2.1 Reómetro de esfuerzo controlado

El reómetro utilizado para los experimentos es un reómetro de TA Instruments modelo AR-G2. Este tipo de reómetro es de par constante o de cizalla constante. El reómetro AR-

G2, al contrario que otros reómetros del mismo fabricante, utiliza levitación magnética para permitir el giro de la geometría. El reómetro está conectado a un controlador, que muestra la temperatura, la velocidad de giro y la fuerza normal ejercida sobre el transductor.

#### A.- Funcionamiento

Se puede dividir el reómetro en tres partes que destacan por encima del resto: el cuerpo del reómetro, la geometría y el sistema de control de temperaturas. En la figura 5 se ven las distintas partes del reómetro.

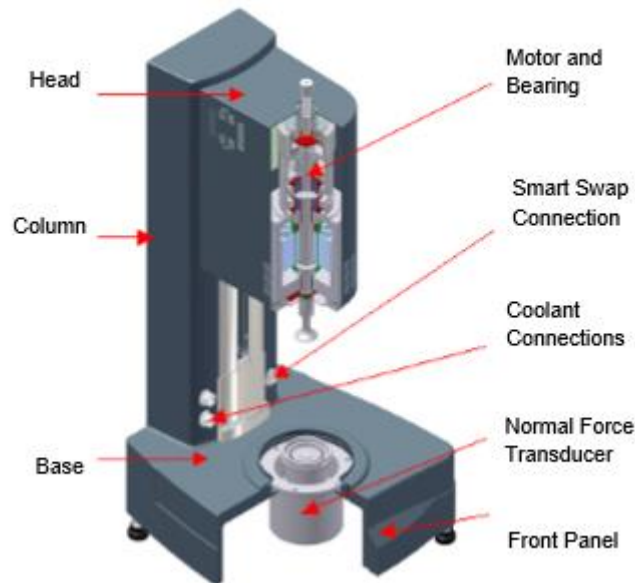


Figura. 5. Esquema de las partes del reómetro. Fuente: Manual de instrucciones del reómetro AR-G2.

El cuerpo del reómetro consta de una carcasa de aluminio soportada por cuatro silent-blocks que amortiguan las posibles vibraciones de la mesa provocada por otros instrumentos del laboratorio o los propios que permiten utilizar el reómetro. En el cuerpo aparece también el cabezal móvil, que permite subir y bajar la geometría para ajustar los distintos sistemas reológicos utilizando usando una guía de bolas correderas. Para permitir el giro de la geometría, el reómetro AR-G2 utiliza dos tipos de cojinetes, un cojinete levitado magnéticamente y cojinetes de aire radial. Los cojinetes de aire radial mantienen centrada a la geometría, y el cojinete levitado magnéticamente permite que ésta gire libremente. La ventaja de utilizar un cojinete levitado magnéticamente reside en la precisión de los puntos de medida al reducir la fricción entre el disco giratorio y los componentes estáticos, ya que se produce un movimiento giratorio más suave que utilizando aire para levantar este último disco. Además, al tener un mayor control de la levitación, se pueden reducir los errores del sistema mapeando la geometría. En el cabezal también se encuentra el codificador óptico, que es el sensor que mide la posición y la velocidad angulares de la geometría.

La geometría y el sistema de control de temperatura forman parte del mismo sistema reológico; es decir, determinadas geometrías sólo se pueden utilizar con distintas plataformas. De este modo, se tienen geometrías que funcionan con un plato Peltier y otras con sistema de cilindros concéntricos. El reómetro puede utilizar más tipos de sistemas, pero en este trabajo los sistemas utilizados para los experimentos son un sistema de platos paralelos y un sistema de cilindros concéntricos.

En la base del cuerpo se encuentran el transductor de fuerza normal, el panel frontal del reómetro, y aunque se encuentren colocados en la columna, también se encuentran las conexiones del agua para refrigerar el sistema de control de temperatura y la conexión para la función SMART-SWAP. La función SMART-SWAP permite al reómetro leer y reconocer qué sistema de control de la temperatura se va a utilizar, y configura directamente el software sin intervención del usuario. El panel frontal (figura 6) permite realizar acciones en el reómetro sin utilizar el software, como subir y bajar la geometría o marcar la altura cero de la geometría. También se puede bloquear el giro, empezar y pausar el experimento, o liberar el sistema de control de la temperatura.



*Figura. 6. Fotografía del panel frontal del reómetro.*

El reómetro mide 4 variables que son importantes para el correcto cálculo de los distintos parámetros; par (M), fuerza normal (N), desplazamiento angular ( $\theta$ ) y velocidad angular ( $\Omega$ ). Para convertir estos parámetros en valores relacionados con la muestra, se utilizan factores de cálculo. Las ecuaciones utilizadas son:

$$\gamma = F_{\gamma} \cdot \theta \quad (1)$$

$$\gamma' = F_{\gamma'} \cdot \Omega \quad (2)$$

$$\sigma = F_{\sigma} \cdot M \quad (3)$$

$$N = F_N \cdot F_z \quad (4)$$

$$\mu = F_m \cdot \frac{M}{\Omega} \quad (5)$$

Las otras variables son variables que afectan a la muestra, donde  $\gamma$  es la deformación por cizalladura,  $\gamma'$  es la velocidad de cizalladura,  $\sigma$  es la tensión cortante, N es la tensión normal que sufre la muestra y  $\mu$  es la viscosidad de la muestra.

Estas ecuaciones 1, 2, 3, 4 y 5 permiten calcular parámetros importantes utilizando factores de conversión. El cálculo de los factores de conversión depende del sistema que se está utilizando. Más adelante aparecerán los cálculos de los distintos factores para los sistemas usados. Para calcular el factor  $F_m$  se divide el factor  $F_{\sigma}$  por el factor  $F_{\gamma}$ . Este factor  $F_{\gamma}$  es igual a  $F_{\gamma'}$ , por lo que en las geometrías se calculará este último factor.

## **B.- Elección de las geometrías**

Las dos geometrías utilizadas son la geometría de platos planos y los cilindros concéntricos. En el laboratorio también están disponibles geometría de cono. Esta



geometría tiene la ventaja de mantener la cizalla constante con el radio, pero con un tamaño del ‘gap’ mayor que en la geometría de plato plano. Ambas geometrías van acompañadas de un sistema de calentamiento mediante efecto Peltier, ya sea tanto el plato como la copa Peltier. El efecto Peltier es un efecto termoeléctrico que consiste en, cuando pasa una corriente por dos semiconductores unidos, la diferencia de potencial entre los semiconductores también produce una diferencia de temperaturas entre los mismos (web de la universidad de Navarra). El control de temperatura se realiza mediante varias células Peltier, que necesitan una manera de evacuar el calor. En el caso del reómetro, se utiliza la bomba de agua.

#### B.1.- Geometría de Plato plano

La geometría de plato plano consiste en una superficie totalmente plana y horizontal de acero inoxidable, y un tronco de acero el cual se acopla al reómetro a partir de una rosca. El radio de la geometría es de 20mm y la altura de la geometría, denominada generalmente como ‘gap’ del ensayo es un valor determinado por el usuario (Figura 7).

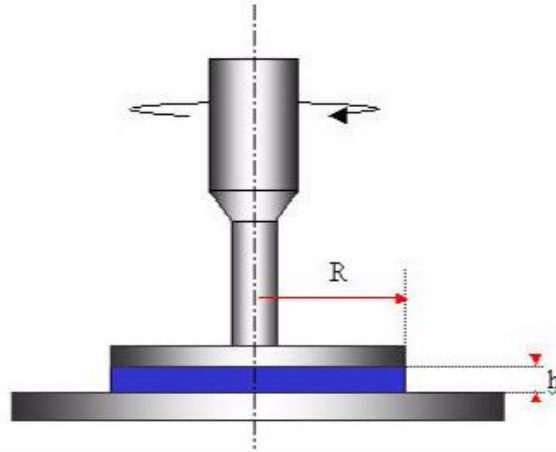


Figura. 7. Esquema de la geometría de plato plano. Fuente: Manual del reómetro AR-G2.

Las ecuaciones que rigen esta geometría son:

$$F_{\sigma} = \frac{2}{\pi R^3} \quad (6)$$

$$F_m = \frac{2h}{\pi R^4} \quad (7)$$

$$F_{\gamma'} = \frac{R}{h} \quad (8)$$

$$F_N = \frac{2}{\pi R^2} \quad (9)$$

Estas ecuaciones se obtienen cuando se simplifican las ecuaciones generales utilizando la máxima velocidad de cizalla situada en el borde de la geometría. Por ejemplo, el cálculo del factor  $F_{\sigma}$  (ecuación 6), es:

$$F_{\sigma} = \frac{1}{2\pi r^3} \cdot \left( 3 + \frac{d \ln M}{d \ln \Omega} \right) \quad (10)$$

Donde  $\frac{d \ln M}{d \ln \Omega}$  es uno debido a que se está utilizando un líquido (Del Barrio *et al.*, 2017)(Manual del reómetro). Se ha comprobado que sean correspondientes las fórmulas del libro de reología de Barnes (Barnes, 2000) y del manual. La edición que se encuentra en la bibliografía tiene una errata en esta fórmula, errata que se ha corregido en subsecuentes ediciones.



$$F_m = \frac{F_\sigma}{F_{\gamma'}} \quad (11)$$

$$F_\sigma = \frac{1}{2\pi r^3} \cdot \left( 3 + \frac{d \ln M}{d \ln \Omega} \right) \quad (12)$$

$$F_{\gamma'} = \frac{R}{h} \quad (13)$$

Con las ecuaciones (11, 12, 13), se sustituye en la ecuación de la viscosidad (5) y se obtiene como resultado

$$\mu = \frac{\frac{1}{2\pi r^3} \left( 3 + \frac{d \ln M}{d \ln \Omega} \right)}{\frac{R}{h}} \cdot \frac{M}{\Omega} = \frac{3hM}{2\pi r^4 \Omega} \cdot \left( 1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{d \ln M}{d \ln \Omega} \right) \quad (14)$$

Se ve en la ecuación (14) que existe una dependencia de la velocidad de cizalla con el radio r, llegándose al máximo en el radio exterior de la geometría. La cizalla que muestra el software controlador del reómetro es la cizalladura máxima.

### B.2.- Geometría de cilindros concéntricos

Esta geometría simula un sistema de Taylor-Couette, en el que el cilindro exterior no gira. La altura H es de 42.04mm, y el diámetro es de 28mm, por lo que el radio R1 es 14mm. Según la norma DIN 53019, tanto L1 como L2 y el radio del cilindro deben ser iguales, pero en los experimentos la distancia L2 es menor que la requerida por la norma, sin que provoque cambios en la medida de la viscosidad. La altura h o 'gap' es de 5,92 mm en los ensayos. El radio R2 es el radio interior del vaso Peltier, de 15,16 mm (Figura 8).

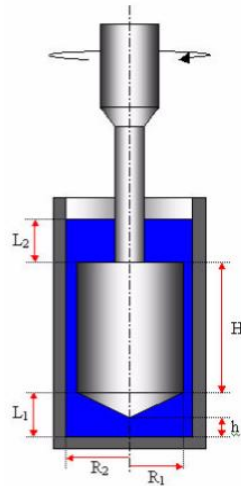


Figura. 8. Esquema de la geometría del sistema de cilindros concéntricos. Fuente: Manual del reómetro AR-G2.

Las ecuaciones que rigen este sistema son (15, 16, 17):

$$F_{\gamma'} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (15)$$

$$F_m = \frac{1}{4\pi H} * \frac{R_2^2 - R_1^2}{R_2^2 * R_1^2} \quad (16)$$

$$F_\sigma = \frac{1}{4\pi H} * \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_2^2 * R_1^2} \quad (17)$$

Con los cilindros concéntricos no se puede medir la fuerza normal.

### *B.3.- Comparación*

Para elegir el mejor sistema de medida hay que tener en cuenta las siguientes características; el tipo de experimento que se quiere llevar a cabo, las características del experimento (temperatura, velocidad de cizalla) y algunas características básicas del material que se quiere caracterizar (punto de fusión, alta o baja viscosidad).

Los dos sistemas tienen ventajas y desventajas. La geometría de plato plano no requiere mucha cantidad de muestra, es fácil de aplicar altas velocidades de cizalla y se puede utilizar en casi cualquier tipo de material. Sin embargo, la velocidad de cizalla es variable en función del radio, la colocación de la muestra para obtener homogeneidad es complicada, hay que tener en cuenta los deslizamientos de la muestra y aparecen gradientes de temperatura en la muestra según la cantidad de muestra, ya que no está disponible en el laboratorio la geometría calefactada. Por otro lado, el sistema de cilindros concéntricos permite utilizar materiales de baja viscosidad que no se podrían medir en el otro sistema, o muestras con el tamaño de partícula muy grande. No existen gradientes de temperatura tan grandes como en el sistema de platos concéntricos, pero utiliza una gran cantidad de muestra y la muestra es cizallada cuando se rellena el vaso interior.

Debido a las diferencias entre los dos sistemas, los experimentos se han realizado en ambos sistemas en las mismas condiciones para poder realizar una comparación entre ambos. En el apartado de resultados se verán las diferencias en los resultados entre ambos sistemas.

### **4.2.2 Agitador Magnético**

El agitador magnético utilizado es un agitador de ArgoLab, modelo M2D-Pro (Figura 9). Este agitador es utilizado junto a cuatro bloques calefactores y una base para los mismos, que permite un calentamiento más uniforme de las muestras contenidas en los vasos. Además, se puede realizar un control de temperatura más preciso gracias a la sonda Pt1000 incluida. La temperatura máxima admisible es de 300°C, con una precisión de 0,1°C. Se utilizan 12 pequeñas barras agitadoras para agitar la muestra. El rango de velocidades de las barras agitadoras es de 100 a 500 rpm. Para producir el giro, debajo de la placa están situados distintos electroimanes, que se encienden y apagan con una frecuencia tal que provocan un campo magnético rotatorio. Se realiza un control externo de temperatura mediante dos sondas Pt100 conectadas al agitador. Estas sondas se colocan sumergidas en la muestra, a una distancia mínima a los bordes del vaso de 5 mm.



*Figura. 9. Foto del agitador magnético M2D-Pro.*

Las características del agitador se encuentran recogidas en el anexo 2.

### 4.2.3 Calorímetro diferencial de barrido

El Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) utilizado es el DSC modelo 200 F3 Maia de NETZSCH. La función de un calorímetro diferencial de barrido es estudiar la relación entre los flujos de calor absorbidos o cedidos y las variaciones de temperatura en la muestra. Existen dos tipos de calorímetros: de potencia compensada o de flujo de calor (Mehling, 2014). El DSC empleado es un DSC de flujo de calor donde se registra la evolución de la temperatura de la muestra al aplicarle un programa de temperaturas al horno. El flujo de calor absorbido o cedido por la muestra se evalúa por comparación con la evolución de la temperatura de un portamuestras exactamente igual al empleado con la muestra, pero vacío (Figura 11).

En los ensayos, se determinan la entalpía de fusión, la temperatura de pico, de onset y la temperatura final. El software 'Proteus Thermal Analysis from NETZSCH' permite analizar los datos del calorímetro y exportarlos a un archivo de Excel o un archivo de texto para su posterior toma de datos.

#### A.- Funcionamiento

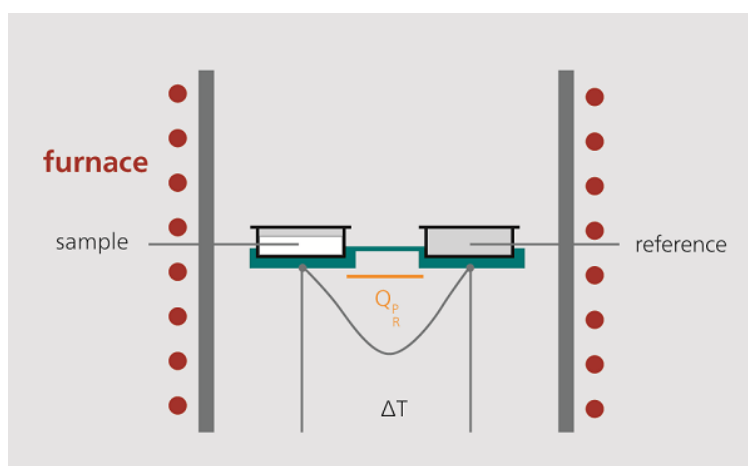


Figura. 10.. Esquema de la cámara de un calorímetro diferencial de barrido. Fuente: netzsch.com

EL DSC se compone de una cámara aislada dentro de un horno (Figura 10). Dentro de esta cámara se encuentran los sensores de temperatura (termopares), el portamuestras de referencia y el portamuestras con el material, y las tuberías de entrada y salida del gas nitrógeno, para asegurar una atmósfera inerte. Para el calentamiento se utilizan unas resistencias eléctricas y para el enfriamiento se utiliza nitrógeno líquido. El DSC compara dos señales de temperatura distintas y las resta, para obtener una señal con menor ruido. Los ensayos se realizan con un programa de temperaturas ya elegido, a una velocidad de calentamiento o enfriamiento constante. Se puede ver cómo la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia permite obtener datos como la entalpía de fusión del material, el punto de fusión, transiciones vítreas, etc. (Figura 11).

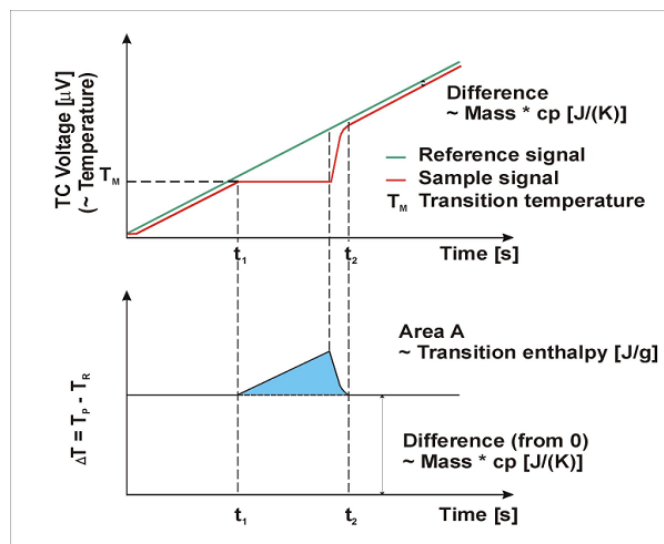


Figura. 11. Cálculo del diagrama Temperatura-tiempo de una muestra. Fuente:netzsch.com

La velocidad de enfriamiento y de calentamiento la elige el usuario del instrumento, pero teniendo en cuenta que a mayores velocidades de enfriamiento se tiene una mayor señal, pero mayor error en la medida debido a la posible falta de equilibrio entre el horno y la muestra. Interesa un compromiso entre estos dos factores, es decir, una velocidad lo suficientemente alta como para obtener una buena señal, pero no tan alta como para tener una mala medida.

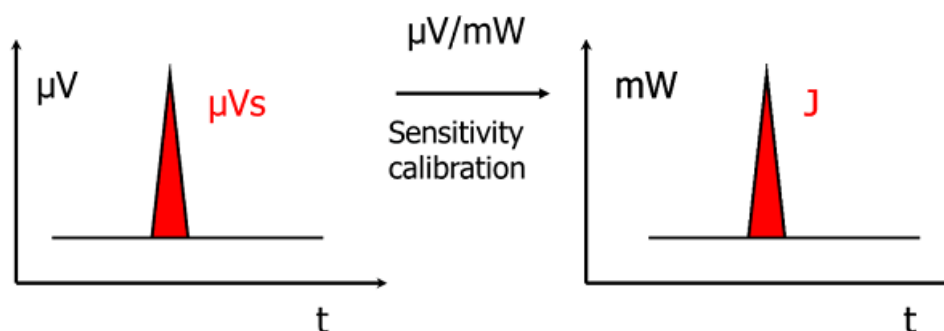


Figura. 12. Calibración de sensibilidad del calorímetro. Fuente:netzsch.com

Un archivo de sensibilidad permite transformar la señal en microvoltios que dan los termopares a señal en miliwatios (Figura 12). Esto se debe a que el material usado es un material del que ya se conocen sus propiedades, y la energía necesaria para el cambio de fase, como por ejemplo el indio. Con el archivo de temperaturas se corrigen los posibles errores de temperatura que puede tener el calorímetro. Para ello, al igual que en el archivo de sensibilidad, se utilizan materiales de referencia cuyas propiedades son conocidas. Para poder calcular el calor específico del material, se debe realizar con anterioridad un ensayo con otro material de referencia con el mismo programa de temperaturas. En este caso, el material de referencia es zafiro.

#### 4.2.4 Difractograma de rayos X

La difractografía es un método de caracterización de los materiales a partir de su estructura. Se ha estudiado la estructura del xilitol mediante la difracción de rayos X. Mediante estos ensayos se determina si la estructura de las muestras de xilitol cristalizadas mediante cizalla y con cristal de siembra es la misma estructura o no. Estos ensayos han sido realizados por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia, utilizando un tubo de rayos X.

##### A.- Funcionamiento.

A partir de un tubo de rayos X, se lanzan estos rayos contra la muestra. La muestra se ha molido previamente para poder colocarla en el portamuestras. Los rayos, al chocar con la muestra en polvo, serán difractados. Los rayos son dispersados al chocar con la muestra y los rayos que estén en fase, se reforzarán y llegarán hasta el detector (Figura 14). La ley que rige este fenómeno es la ley de Bragg (Ecuación 24). Esta ley dice que los rayos estarán en fase si la diferencia de sus fases es igual a un número entero de longitudes de onda.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (24)$$

Siendo  $\lambda$  la longitud de onda,  $d$  es un parámetro de la red cristalina del material,  $\theta$  es el ángulo que forman los rayos y los planos con los que se cumple la ley de Bragg. Este ángulo  $\theta$  también coincide con el ángulo que forman la muestra con los rayos X incidentes. El detector no mide este valor directamente, sino que mide valores de  $2\theta$  (Figura 13).

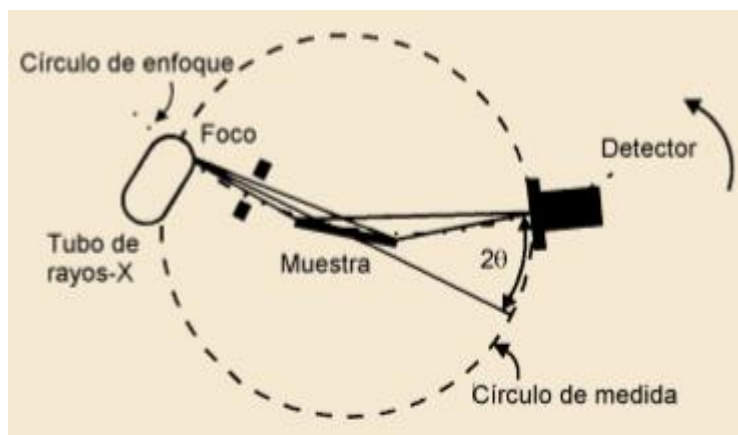


Figura. 13. Esquema del funcionamiento del instrumento. Fuente: Introducción a difractogramas de la universidad de Cartagena.

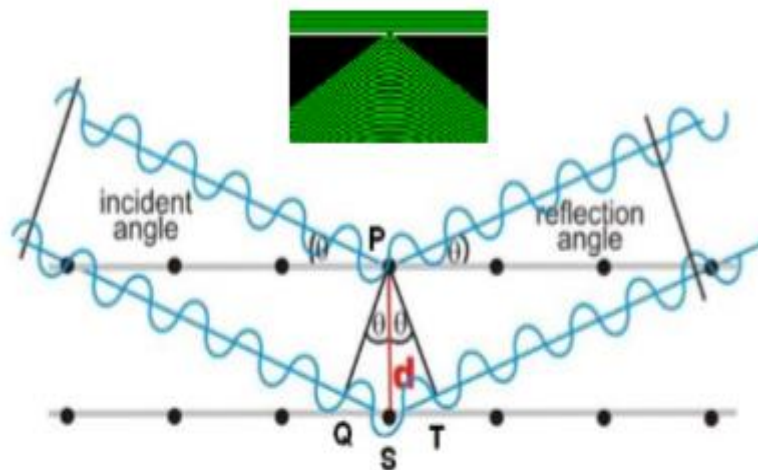


Figura. 14. Esquema de la difracción de los rayos X. Apuntes de la asignatura de materiales, José Antonio Rojo.

## 5. Resultados

Los ensayos del trabajo pueden dividirse en dos categorías. Por un lado, los ensayos del reómetro y del agitador permiten estudiar los tiempos de inducción y de cristalización; y los ensayos del DSC y los difractogramas estudian la estructura del xilitol una vez ha sido cristalizado.

### 5.1 Resultados del reómetro

Debido a las diferentes condiciones de ensayo, se van a comparar en cuatro graficas las distintas condiciones de ensayo. Se han tomado 3 ensayos de cada condición a pesar de haber realizado un mayor número de experimentos que los aquí representados.

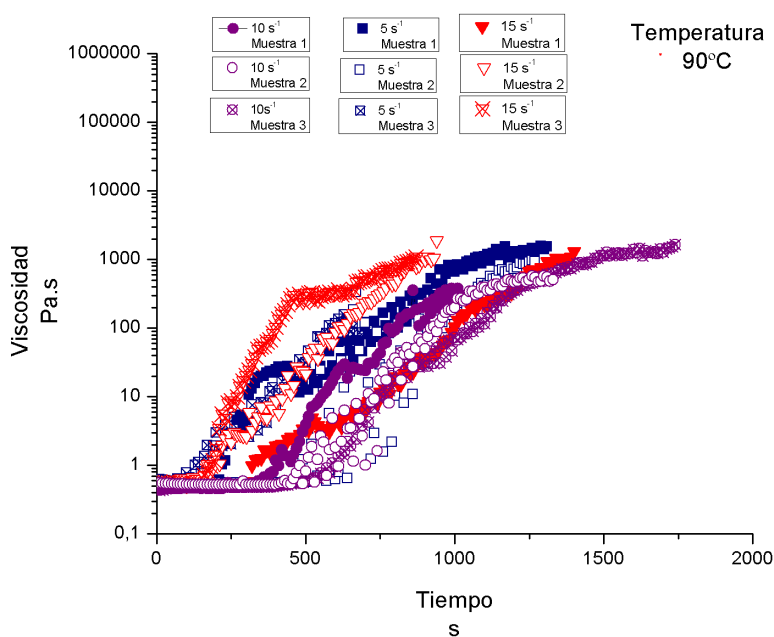


Figura. 15. Viscosidad en función de la velocidad de cizalladura

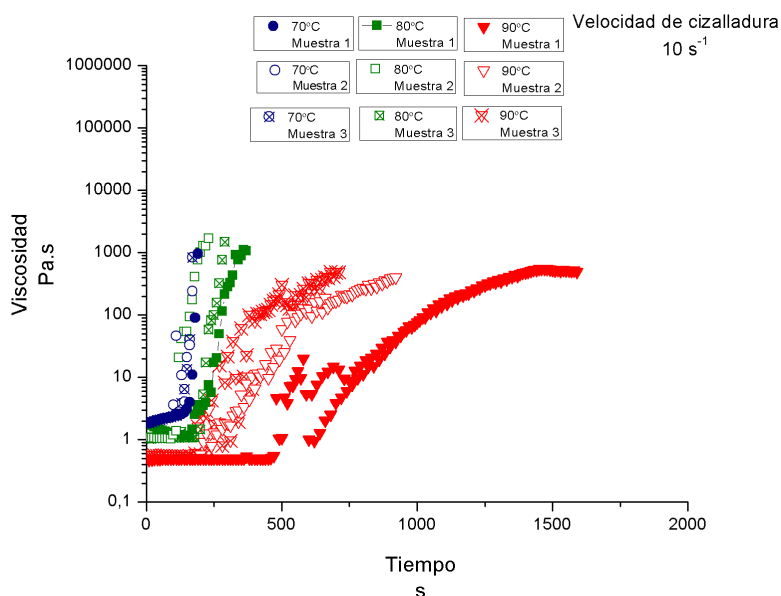


Figura. 16. Viscosidad en función de la temperatura a 10 s<sup>-1</sup>.

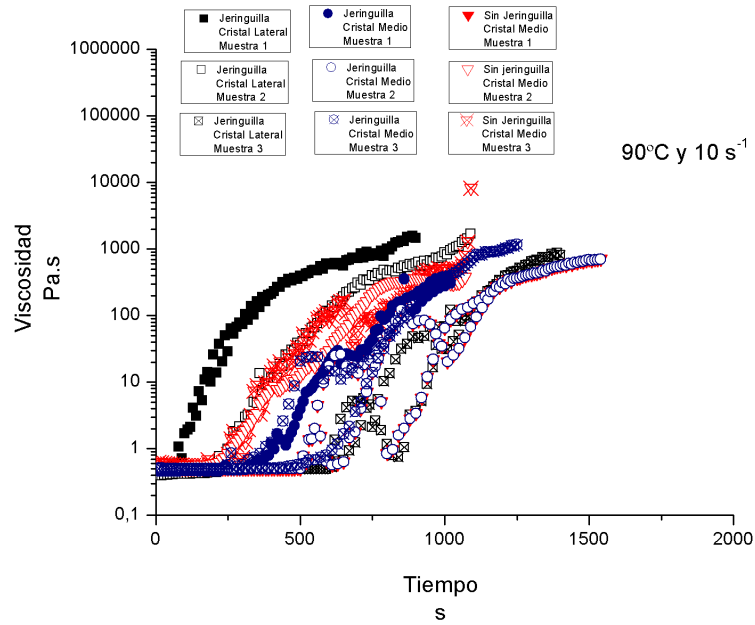


Figura. 17. Viscosidad en función del tipo de ensayo y posición del cristal. Ensayos a  $90^{\circ}\text{C}$  y  $10\text{ s}^{-1}$ .

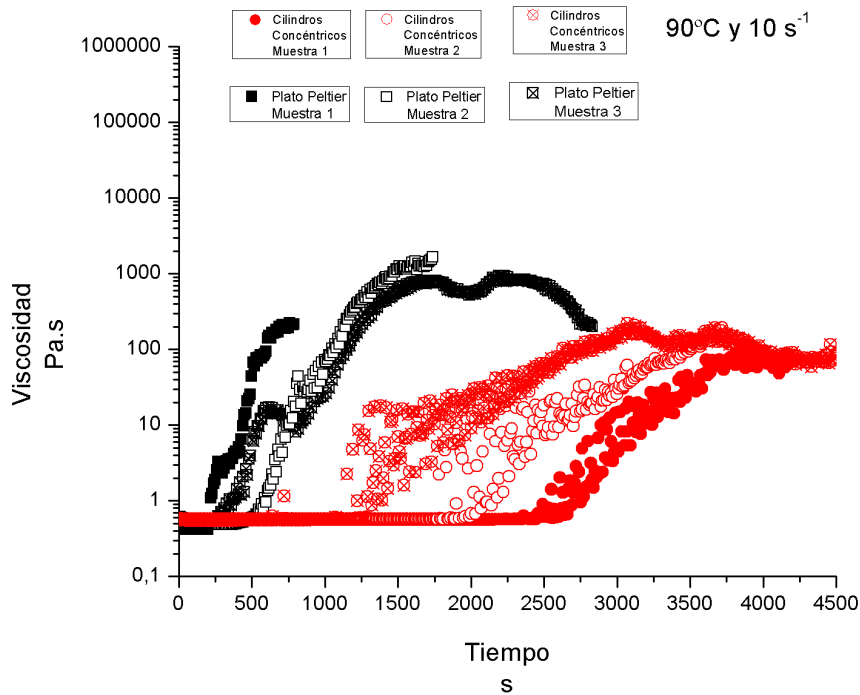


Figura. 18. Viscosidad en función del sistema del ensayo. Temperatura  $90^{\circ}\text{C}$  y velocidad de cizalladura  $10\text{ s}^{-1}$ .

De las figuras 15, 16, 17 y 18 se puede concluir que el factor más influyente en los tiempos de cristalización es la temperatura. Este resultado es acorde al del trabajo de (Diarce *et al.*, 2015), en el que se observa que la velocidad de cristalización es máxima a una temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$ , y aumentar o disminuir esta temperatura resulta en una menor velocidad de cristalización. También se puede observar que el tiempo de inducción para los cilindros concéntricos es mucho mayor que en los ensayos con el plato Peltier. Sin embargo, una vez ha comenzado la cristalización, los valores de la viscosidad aumentan



rápidamente. Los resultados de acuerdo al uso de la jeringuilla, de la velocidad de cizalla y la posición del cristal no muestran una clara diferencia entre los ensayos.

Cuando se estudian más ensayos realizados, se observa que no existe una alta repetibilidad entre los mismos, aunque sí se pueden ver algunas tendencias en los resultados. La baja repetibilidad de los ensayos puede ser debida a la aleatoriedad del proceso de cristalización y a distintas variables que no se han podido controlar en los ensayos. Entre ellas están gradientes de temperatura, distintos tipos de cristales y la posición de los mismos en la muestra. Los gradientes de temperatura aparecen cuando se transporta la muestra desde el horno al reómetro, y en el propio ensayo del plato Peltier.

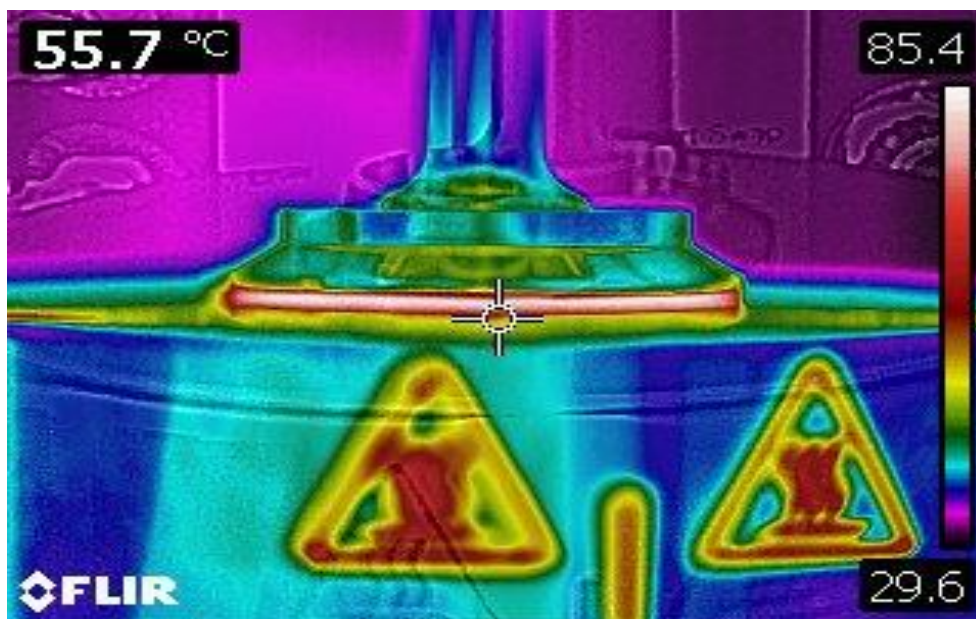


Figura. 19. Fotografía con la cámara termográfica.

Se puede observar que los bordes de la muestra están a distinta temperatura que el centro de la misma.

En el plato Peltier la velocidad de cizalla es variable con el radio. La colocación del cristal es manual, luego es difícil controlar de manera precisa la distancia al centro de la muestra. En los cilindros concéntricos, el cristal debe estar justo en entre las paredes de los cilindros. Esto es complicado de realizar, pues la distancia entre ambas es pequeña y cuando se vierte el vaso con xilitol fundido, se puede alterar la posición del cristal.

El propio cristal y su colocación también pueden provocar cambios en los tiempos de inducción. Cada uno de los cristales tiene un tamaño y forma distintas, o pueden ser un grupo de cristales pegados entre sí.

## 5.2 Resultado del agitador

Para conocer el estado de cristalización del xilitol contenido en los vasos de cristal del agitador magnético se utilizan dos Pt100 y las fotografías de la cámara termográfica (Figura 20). Los ensayos se llevan a cabo por la tarde y por la noche, y se para al día siguiente. Debido a la duración de los ensayos, no se puede grabar en vídeo con la cámara y para controlar la cristalización se utilizan las sondas Pt100. Mientras la muestra cristaliza, debido a la recalescencia, también se cede calor al medio. Este calor cedido

hace aumentar la temperatura de la muestra, y este aumento de temperatura es registrado por las sondas (Figura 21).

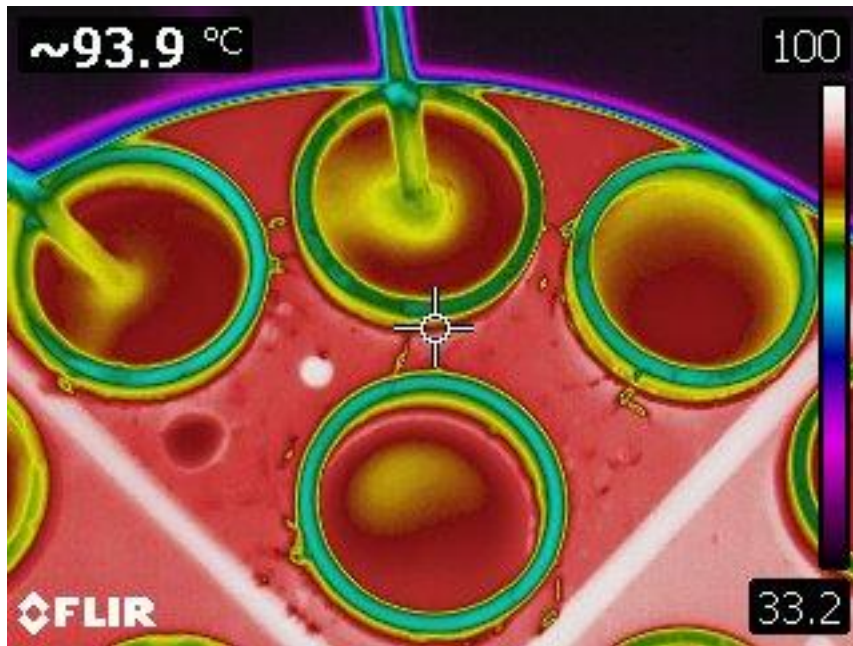


Figura. 20. Fotografía de la cámara termográfica del xilitol cristalizando.

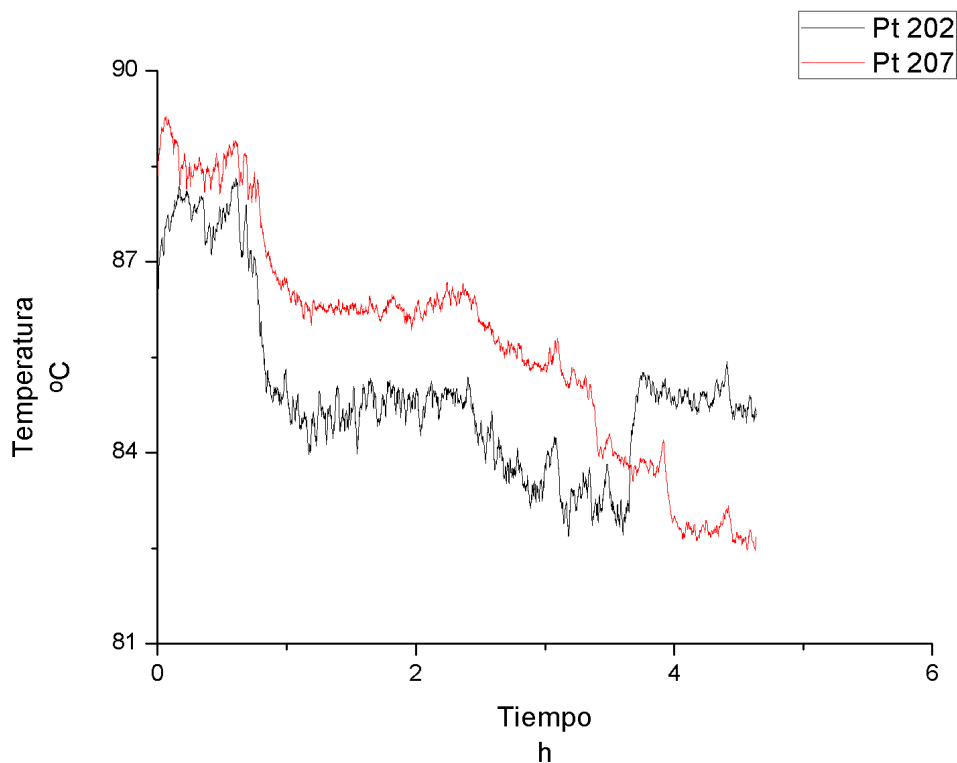


Figura. 21. Gráfico de dos sondas Pt100 durante la noche en vasos con xilitol cristalizando.

La agitación del cristal colocado es muy baja, debido a que la pastilla magnética está al fondo del vaso, y el cristal está flotando. Al no ser cizallado, la velocidad de cristalización no aumenta y el calor cedido a la muestra no es suficiente para aumentar de manera significativa la temperatura de la muestra. En la gráfica sí se observan picos en la

temperatura, pero no se puede asegurar que esos picos provengan de la recalcancia o de algún fenómeno exterior debido a la placa (Figura 22).



Figura. 22. Calentamiento no homogéneo de la placa calefactora del agitador

### 5.3 Resultados del calorímetro diferencial de barrido

Se han realizado cerca de veinte ensayos en el DSC. Se han utilizado muestras de distintos ensayos con el reómetro, en diferentes condiciones de ensayo. De todos los ensayos realizados, se han tomado cuatro, de los que se muestra tanto la señal del DSC y el calor específico en función de la temperatura. En las Figuras 23 y 24 se ven los resultados de distintos ensayos del DSC, tanto de la entalpía como de la señal del ensayo.

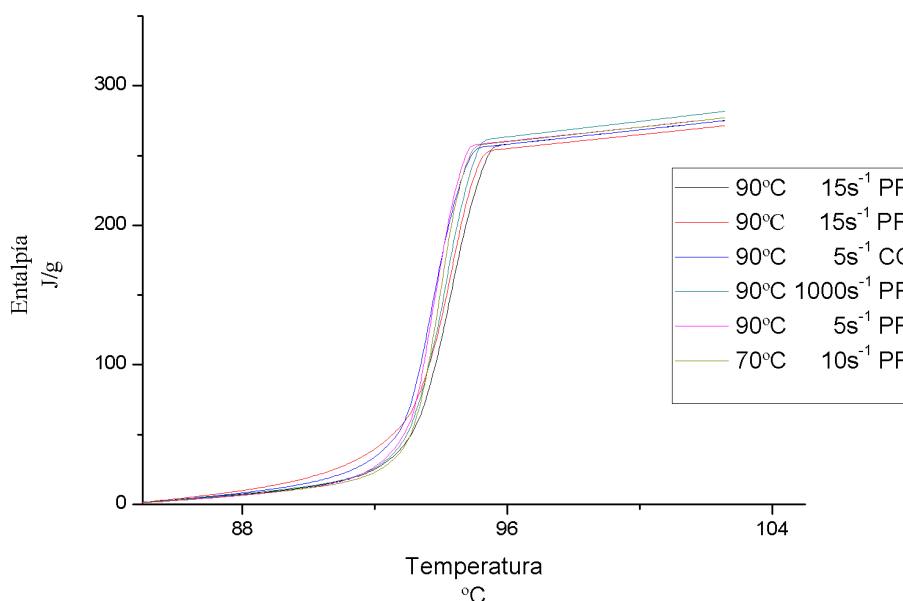


Figura. 23. Gráfica entalpía-temperatura de 6 muestras distintas

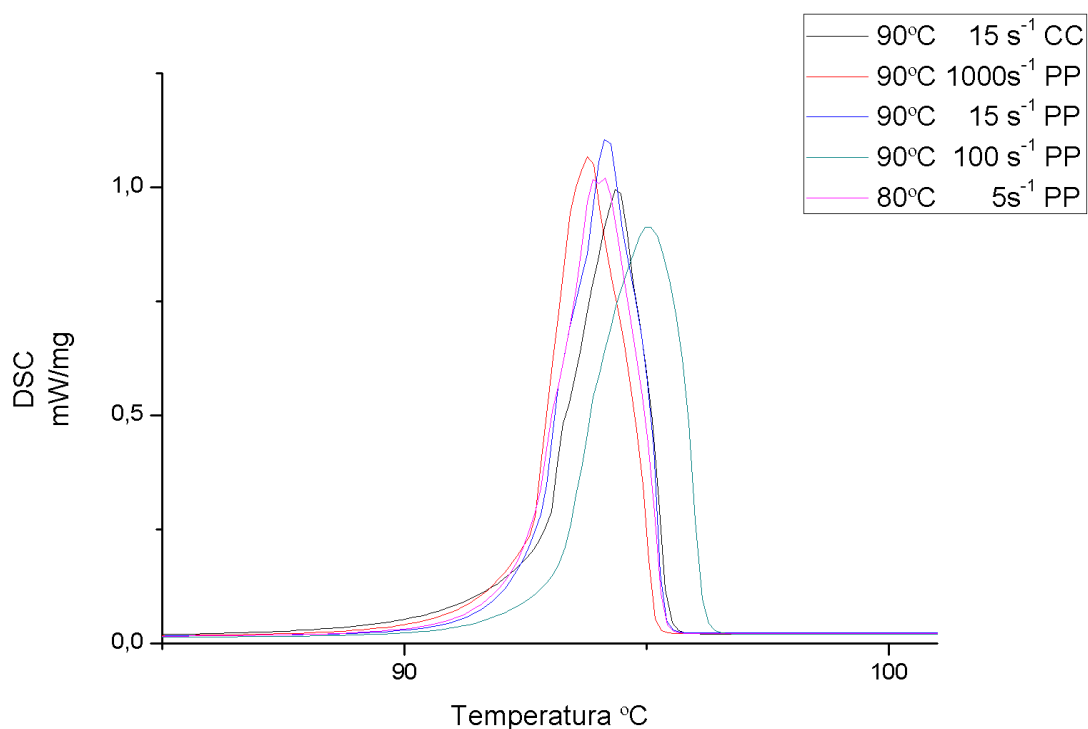


Figura. 24. Señales del DSC en cuatro muestras distintas.

Se puede observar que las distintas series de la gráfica de la entalpía están muy próximas entre sí, aunque no se cumpla esta misma razón para la gráfica de las señales del DSC. Esto puede ser debido a un error en la medida de la báscula, que está calibrada con una pesa de magnitud parecida a la de las muestras de los ensayos. Además, es posible que las discrepancias sean debidas a un mal contacto entre la muestra y la base del portamuestras. Mirando las dos gráficas y los resultados de la tabla 3, se puede observar que se trata del mismo material, y con la misma estructura cristalina.

Tabla 3. Entalpía y temperaturas.

	Media	Desviación estándar
Entalpía	236,01	3,19316
Temperatura de onset	94,5	0,39176
Temperatura pico	92,7	0,15213
Temperatura final	95,7	0,34874

Para el cálculo del calor específico se utiliza la masa de la muestra. Para la medida de la muestra se ha utilizado una balanza que ha sido calibrada con un miligramo, y como el tamaño de las muestras es de cerca de quince miligramos, puede aparecer un error apreciable en el cálculo.

Los resultados de entalpía y distintas temperaturas obtenidos en la tabla 3 están en concordancia con aquellos de Del Barrio *et al.*, 2017 y Tong *et al.*, 2007.

## 5.4 Difractogramas

Los difractogramas han sido llevados a cabo por el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia de la Universidad de Zaragoza. Se utilizaron para los ensayos distintas muestras escogidas previamente con distintas condiciones de cristalización. Estas muestras fueron molidas para poder utilizarlas en los ensayos. Un total de 7 ensayos fueron llevados a cabo. Se trabajó con un voltaje de 40 kV y 80 mA, midiendo desde 5 a 40° con 0.5 segundos por paso.

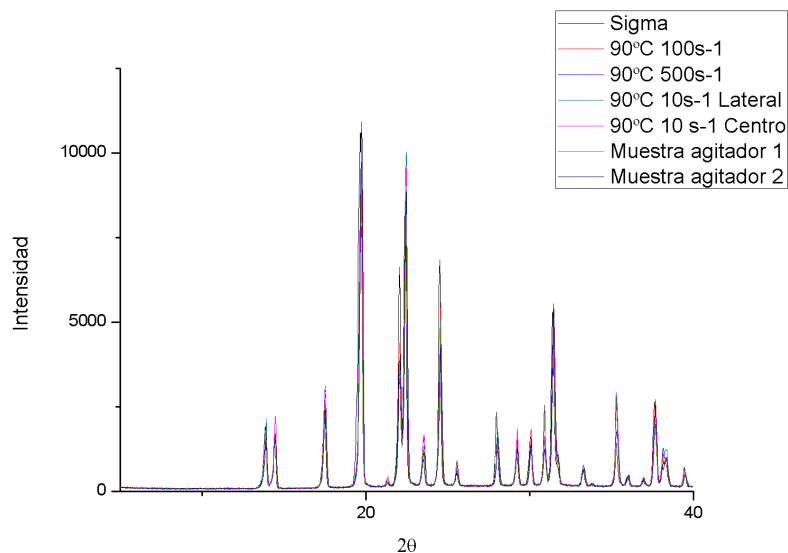


Figura. 25. Difractogramas de los ensayos.

Se observa que los picos de intensidad de las muestras aparecen en los mismos ángulos, luego todas las muestras tienen la misma estructura cristalina. Los resultados aquí mostrados coinciden con los difractogramas realizados por Diarce *et al.*, 2015.

La estructura del xilitol es ortorrómbica o monoclinica. En el artículo que se está escribiendo (Informe interno), se aprecia la estructura ortorrómbica del xilitol (Figura 26).

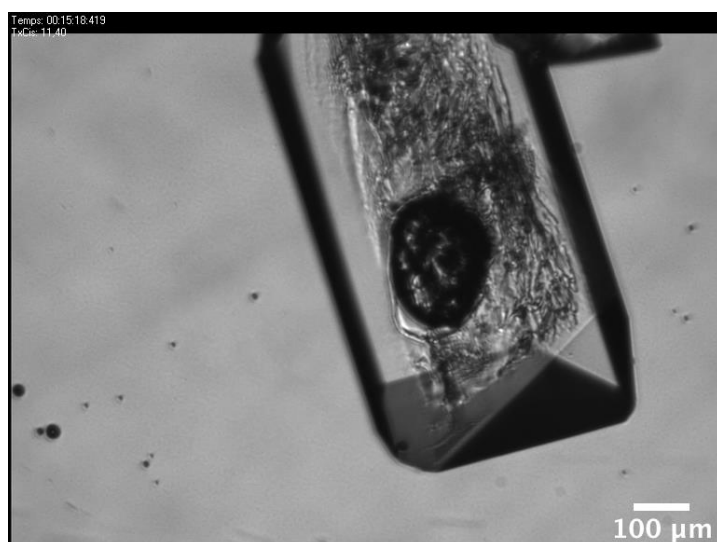


Figura. 26. Cristal de xilitol bajo el microscopio.



En el estudio de Duquesne *et al.*, 2017 se ha estudiado el crecimiento de los cristales de xilitol, describiendo un crecimiento dendrítico, crecimiento más acusado a mayores subenfriamientos. Al finalizar algunos ensayos, se ha podido observar en los vasos o en el plato Peltier este tipo de crecimiento (Figuras 27 y 28).



*Figura. 27. Cristalización del xilitol en un vaso de precipitados.*



*Figura. 28. Cristalización de xilitol en el plato Peltier.*

## 6. Conclusiones

Se ha observado un aumento considerable de la velocidad de cristalización del xilitol respecto a las velocidades reportadas en otros estudios, donde no se empleaban las técnicas que se han utilizado en este trabajo. En los ensayos se ha podido determinar que la temperatura de los ensayos influye en la velocidad de cristalización de la misma manera que en el estudio de Diarce *et al.*, 2015, donde se observa que la velocidad de cristalización se incrementa al disminuir la temperatura hasta cerca de 70°C, donde alcanza un máximo. A menores temperaturas, la velocidad de cristalización vuelve a disminuir, pero en este trabajo no se han estudiado temperaturas menores de 70°C ya que se plantea el uso del xilitol como un material de almacenamiento de energía térmica a corto plazo.

También existe una clara diferencia entre la velocidad de cristalización utilizando el sistema de platos paralelos y el de cilindros concéntricos al estudiarla con técnicas reológicas. Sin embargo, estos resultados no son comparables, pues en Agrawal e Paterson, 2015 se habla de que distintos sistemas tendrán distintos mecanismos de cristalización y por lo tanto diferentes velocidades de cristalización. La diferencia de cantidad de muestra entre los dos sistemas también puede influir en los tiempos de cristalización y de inducción. La velocidad de cizalla, la colocación del cristal y el contacto del cristal con la geometría de los ensayos no han mostrado en los ensayos una clara influencia en los tiempos de inducción y de cristalización. Sin embargo, tanto la cizalla como la colocación de un cristal son necesarios para iniciar el proceso de cristalización. Tampoco se ha podido determinar la velocidad de cristalización, pues ensayos con las mismas condiciones presentan distintos tiempos de inducción y de cristalización.

En el agitador magnético existen problemas con el control de temperatura de la muestra. Al no ser un sistema aislado, y depender de condiciones del exterior, pueden aparecer diferencias de temperatura inesperadas en las gráficas. El aire acondicionado, gente moviéndose en el laboratorio cerca del agitador, o la propia placa, pueden provocar estas diferencias de temperatura. El xilitol es un material con una viscosidad relativamente alta. Las pastillas agitadoras no pueden girar correctamente con una viscosidad tan alta, por lo que la muestra experimenta una cizalla muy baja. El cristal, al estar en la superficie, no es cizallado, y la velocidad de cristalización de los ensayos es muy pequeña, siendo la duración de estos de más de un día para que la muestra quede completamente cristalizada. El aumento de volumen con el aumento de la temperatura y la fusión del xilitol es problemático. Un aumento demasiado rápido de temperaturas, sobre todo por encima del punto de fusión cuando la muestra sigue en estado sólido, crea una tensión demasiado alta en las paredes del vaso de vidrio, llegando a romperlo. Es necesario un calentamiento más lento y que la temperatura no supere por mucho el punto de fusión hasta que la muestra esté totalmente fundida. Esto muestra que, en futuros experimentos con un tanque de agitación, las paredes del mismo deben de ser resistentes y que las palas del agitador deben estar a la altura del cristal con el que se comienza la nucleación.

Los ensayos en el DSC muestran diferencias que pueden ser debidas a un mal contacto de la muestra con la base del portamuestras, falta de equilibrio térmico, poca precisión de la medida por la incertidumbre en el peso de la muestra, etc. Un programa de temperaturas típico, con dos calentamientos y dos enfriamientos, puede eliminar algunos de estos errores. En este tipo de programas de temperaturas, en el primer calentamiento se observa

la historia térmica de la muestra y en el segundo calentamiento se pueden obtener las propiedades termofísicas del material. Debido a la naturaleza del xilitol, en el que el subenfriamiento no es suficiente para comenzar la cristalización, no se puede utilizar un programa de estas características. Es por esto, que el programa de temperaturas utilizado solo tiene un calentamiento, y las propiedades medidas pueden tener errores debido al historial térmico. Aun así, no existe mucho error entre las propiedades del xilitol, en el que por ejemplo, el rango de entalpías está mucho más acotado que en la bibliografía (Del Barrio *et al.*, 2017).

Los difractogramas reflejan que las condiciones de ensayo no han influido en la estructura del xilitol sólido. En el estudio de Diarce *et al.*, 2015 se habla de una estructura metaestable del xilitol. Tanto en ese trabajo como en este se han realizado difractogramas de muestras en polvo de xilitol, y en ninguno de los dos se ha encontrado esta estructura. Es necesario un estudio más extensivo de la cristalización del xilitol para poder encontrar las condiciones que permiten la cristalización del xilitol en esta estructura.

En conclusión, se ha podido demostrar que algunas de las técnicas empleadas en este trabajo aumentan la velocidad de cristalización del xilitol en comparación con otros estudios. Sin embargo, es necesaria más investigación acerca de estas técnicas, pues hay parámetros que no se han podido controlar y que pueden afectar a los tiempos de cristalización de la muestra. Se ha comprobado que la estructura del xilitol es igual, aunque se realicen ensayos en distintas condiciones.

Como trabajo futuro se plantea el diseño de un pequeño reactor de vidrio con agitación mecánica controlando la posición de siembra de los cristales para continuar trabajando en la activación y aceleración de la cristalización del xilitol como material de almacenamiento de energía térmica.

Parte de los ensayos de este trabajo quedan recogidos para la elaboración de un artículo enviado a una revista indexada, y pendiente de revisión y publicación cuyo título es ‘Study on triggering and acceleration of xilitol crystallization by rheo-optics observation’. Autores: M. Delgado, M. Navarro, Ana Lázaro, Séverine Boyer, Edith Peuvrel-Disdier.



## **7. Bibliografía**

AGRAWAL, S.; PATERSON, A. Secondary nucleation: Mechanisms and models. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 5, p. 698-706, 2015. ISSN 0098-6445.

BARNES, H. A. A handbook of elementary rheology. 2000.

DEL BARRIO, E. P. et al. Characterization of different sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 159, p. 560-569, 2017/01/01/ 2017. ISSN 0927-0248.

DIARCE, G. et al. Eutectic mixtures of sugar alcohols for thermal energy storage in the 50–90°C temperature range. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 134, p. 215-226, 2015/03/01/ 2015. ISSN 0927-0248.

DUQUESNE, M. et al. Crystal growth kinetics of sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage. **Energy Procedia**, v. 139, p. 315-321, 2017/12/01/ 2017. ISSN 1876-6102.

GODIN, A. et al. Bubble agitation as a new low-intrusive method to crystallize glass-forming materials. **Energy Procedia**, v. 139, p. 352-357, 2017/12/01/ 2017. ISSN 1876-6102.

PALOMO DEL BARRIO, E. et al. New sugar alcohols mixtures for long-term thermal energy storage applications at temperatures between 70°C and 100°C. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 155, p. 454-468, 2016/10/01/ 2016. ISSN 0927-0248.

SEPPÄLÄ, A. et al. The effect of additives on the speed of the crystallization front of xylitol with various degrees of supercooling. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 34, n. 5, p. 523-527, 2010. ISSN 0894-1777.

TONG, B. et al. Thermodynamic investigation of several natural polyols (I): Heat capacities and thermodynamic properties of xylitol. **Thermochimica acta**, v. 457, n. 1-2, p. 20-26, 2007. ISSN 0040-6031.

UR-REHMAN, S. et al. Xylitol: A Review on Bioproduction, Application, Health Benefits, and Related Safety Issues. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, n. 11, p. 1514-1528, 2015/09/19 2015. ISSN 1040-8398.

ZALBA, B. et al. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, n. 3, p. 251-283, 2003/02/01/ 2003. ISSN 1359-4311.

ZALBA, B. et al. I+ D de aplicaciones del almacenamiento térmico de energía con materiales de cambio de fase. **El Instalador**, n. 438, p. 138-150, 2007. ISSN 0210-4091.

[http://www.unavarra.es/ets02/Introduccion%20a%20TE\(c\).htm](http://www.unavarra.es/ets02/Introduccion%20a%20TE(c).htm) Fecha: 26-6-2019

<https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx> Fecha:26-6-2019

Manual del reómetro AR-G2

Apuntes de clase de segundo de carrera de Ingeniería de Tecnologías Industriales de la asignatura de Fundamentos de Materiales del año 2015. Profesor: José Antonio Rojo.

[https://www.upct.es/~minaees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf) Fecha 26-6-2019

<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/what-is-the-difference-between-dsc-and-dta/> Fecha 26-6-2019

<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/principle-of-a-heat-flux-dsc/> Fecha 26-6-2019

<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=87-99-0> Fecha 26-6-2019

Harald Mehling. Introduction to Characterization of Heat Storage and Heat Release. DSC Workshop at Fraunhofer ISE. 24th-26th September 2014. Freiburg (Alemania)

M. Delgado, M. Navarro, A. Lázaro, S. Boyer, E. Peuvrel-Disdier. Study on triggering and acceleration of xilitol crystallization by rheo-optics observation.

<https://www.labprocess.es/agitador-argolab-m2-d-pro> Fecha 26-6-2019

<http://samssa.eu/> Fecha 26-6-2019

## **Anexo 1. Procedimientos de operación.**

### ***Reómetro***

#### **Procedimiento de ensayo**

Se listan a continuación tres procedimientos distintos. Uno para encender el reómetro, otro para preparar la muestra para el sistema de platos paralelos y otro para el sistema de cilindros concéntricos.

##### ***A.-Encendido del reómetro***

- 1) Enchufar a la corriente el filtro de aire y comprobar que la bombilla esté encendida.
  - 2) Encender la bomba de aire presionando el botón verde del lateral. Una vez encendida, aparecerá iluminado el botón.
  - 3) Encender la bomba de agua presionando su botón lateral. Se encenderá la pantalla frontal mostrando la temperatura del agua.
  - 4) Comprobar la presión del aire del filtro con el manómetro conectado al mismo. La presión debe ser igual a 2 bar.
  - 5) Encender el controlador del reómetro. Aparecerán en la pantalla la temperatura, la velocidad angular y la fuerza normal sobre el transductor. Esperar a que aparezca el texto de 'Magnetic bearing' y esperar a las 10 marcas sonoras (pitidos).
  - 6) Quitar la agarradera del cabezal del reómetro. En el manual del reómetro se especifica que hay que quitar la agarradera antes de encender el controlador. Sin embargo, para el correcto funcionamiento de la levitación magnética es necesario quitar la agarradera después.
  - 7) Encender el ordenador. Al encenderlo se abre automáticamente el programa TA Instrument Explorer, que controla todos los instrumentos de TA Instruments conectados al equipo. Cuando la temperatura del reómetro sea la temperatura ambiente, se puede entrar en el icono del reómetro, lo que abre el programa controlador del reómetro Rheology Advantage Instrument Control AR.
- El procedimiento de apagado es inverso al de encendido.

Gracias a la función SMART SWAP no hace falta seleccionar el tipo de sistema que se va a utilizar dentro del programa. Antes de realizar los ensayos, hay que seguir una serie de pasos dentro del programa Rheology Advantage Instrument Control AR:

- 1) calibración del instrumento,
- 2) calibración de la geometría,
- 3) ajuste de la temperatura del sistema,
- 4) medida de la altura cero del reómetro
- 5) mapeado de la geometría.

Una vez se han terminado estos pasos, se elige el tipo de experimento que se quiere llevar a cabo y sus condiciones.

##### ***B.-Sistema de platos paralelos***

En la balanza se tara un vidrio de reloj y se pesan aproximadamente 0,57 miligramos de muestra. Se colocan encima del plato Peltier, en el centro e intentando que esté distribuida la muestra de manera uniforme. Se aumenta la temperatura hasta 120°C y se espera 10 minutos a que toda la muestra esté fundida. Una vez hayan transcurrido los 10 minutos, se realiza un experimento previo sin cristal, para aumentar la temperatura de la geometría, para uniformizar la muestra en el reómetro y para comprobar que la muestra esté totalmente fundida. Mientras se funde la muestra en el reómetro, en un vaso de cristal se

funde muestra en la placa calefactora, y luego se introduce el vaso junto a una jeringuilla de polipropileno (figura 28) en el horno a 90°C. Aunque se hagan ensayos a distintas temperaturas, siempre se calentará a 90°C porque a menor temperatura, el xilitol es más viscoso y no se puede coger con la jeringuilla. El rango de temperaturas empleado está dentro del rango de trabajo del polipropileno (web de British Plastics Federation).

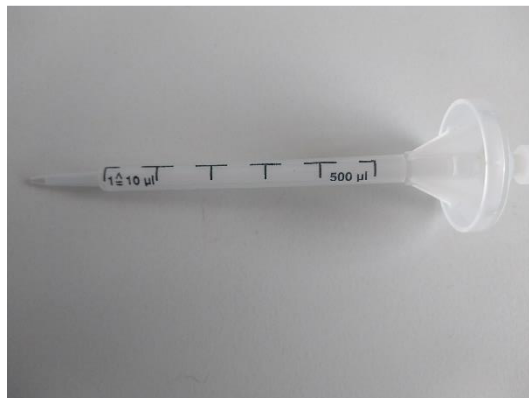


Figura. 29. Jeringuilla de polipropileno.

Cuando ha terminado el primer ensayo, se sube la geometría y se coloca un cristal. El cristal utilizado se toma de un bote de cristales ya preparados para su uso como semillas. Los cristales suministrados por Sigma Aldrich han sido tamizados obteniendo semillas con un rango de tamaños de entre 315 y 400 micrómetros.

A continuación, se echa el xilitol de la jeringuilla y se baja la geometría. Hay que buscar que la muestra tenga forma de menisco en el borde. Para ello, se busca un gap de cerca de 600 micrómetros y se ajusta. Una vez terminado esto, comienza el ensayo.

Se han realizado otro tipo de ensayos, sin utilizar muestra de la jeringuilla, calentando la muestra cristalizada del anterior ensayo, y depositando una semilla directamente. Esto permite comprobar si el contacto de la geometría con la semilla cambia la velocidad de cristalización.

Para calcular la cantidad de muestra que hay que pesar, se toma como volumen final un cilindro de 0,065mm de alto y de 20mm de radio. Dado que la densidad del xilitol líquido es de 1,332g/cm<sup>3</sup> (Del Barrio *et al.*, 2017).

$$M = \pi * 2^2 [mm^2] * 0,065 [mm] * 1,332 \left[ \frac{g}{cm^3} \right] = 1,088 [g] \quad (18)$$

La masa a medir en la balanza es la mitad, 0,544 gramos. El resto de muestra se toma con una jeringuilla, por lo que en lugar de masa realizamos el cálculo dividiendo el volumen entre dos. El volumen de xilitol que debe tomar la jeringuilla es de 40,84 mililitros.

#### *C.-Sistema de cilindros concéntricos*

En una balanza se tara un vaso de vidrio y se pesan cerca de 11 gramos de xilitol, que se vierten en la copa. Se aumenta la temperatura a 120°C y, cuando la temperatura ha llegado a este valor, se esperan 15 minutos. Se baja la geometría hasta su 'gap' de 5920 micrómetros, y se disminuye la temperatura hasta la del ensayo. Durante este proceso, se miden otros 11 gramos de xilitol en otro vaso, se funde en una placa calefactada y se mete en el horno a 90°C. Cuando ha alcanzado la temperatura deseada en el sistema, se esperan 10 minutos más. Se echa un cristal del bote en el hueco entre la geometría y el vaso Peltier, y se vacía dentro el xilitol contenido en el vaso del horno. Una vez hecho esto, y esperado a que terminen de salir burbujas de aire, comienza el ensayo.

Para el cálculo de la masa de la muestra necesaria, se restas el volumen del cilindro interior al de la geometría.

$$V_{TOTAL} = \pi \cdot R_2^2(L1 + H) = \pi \cdot 15,16^2 \cdot (14 + 42,04) \quad (19)$$

$$V_{GEOMETRIA} = V_{CILINDRO} + V_{CONO} \quad (20)$$

$$V_{CILINDRO} = \pi \cdot R_1^2 \cdot H = \pi \cdot 14^2 \cdot 42,04 \quad (21)$$

$$V_{CONO} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot R_1^2 \cdot (L1 - h) = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot 14^2 \cdot (14 - 5,92) \quad (21)$$

$$V_{Muestra} = V_{TOTAL} - V_{GEOMETRIA} = 40,4619[cm^3] - 27,5446[cm^3] = 12,9173[cm^3] \quad (22)$$

$$M_{muestra} = 12,9173[cm^3] \cdot 1,332 \left[ \frac{g}{cm^3} \right] = 17,2058[g] \quad (23)$$

Con esta cantidad de materia se cubre justo el cilindro de la geometría. Llenando dos vasos de vidrio se obtienen 22 gramos de xilitol, cantidad suficiente para los ensayos.

### ***Agitador magnético***

#### **Procedimiento de ensayo**

Se colocan los bloques calefactores encima de la base para los mismos, encima de la base de cerámica. Dentro de los bloques calefactores se colocan los vasos de cristal, que se ajustan perfectamente a los agujeros. Una vez colocados, se rellenan de xilitol hasta la parte superior y se enciende la placa calefactora. Debido a que no están aislados propiamente los vasos, el control de temperatura con la sonda Pt1000 del instrumento no es muy exacto, se ha preferido utilizar el control de la temperatura con la placa. Realizando ensayos previos para saber qué temperatura de la placa genera una temperatura de 90 o de 120°C en el xilitol. Una vez disuelto, y debido al cambio de volumen del xilitol, se procede a llenar los vasos hasta ajustarlos para que el xilitol líquido esté a la misma altura que el bloque calefactor. La velocidad elegida es de 100 rpm, a 90°C. A menores temperaturas, el xilitol es demasiado viscoso y no permite girar a los agitadores.

Para calentar el xilitol hasta una temperatura superior a la de fusión, se configura la placa para que alcance una temperatura superior a 135°C. Hay que tener cuidado con el calentamiento del xilitol, pues si el calentamiento es demasiado rápido o la temperatura de la placa demasiado alta, debido al aumento de volumen por la fusión, los vasos que contienen el xilitol pueden llegar a romperse.

Una vez conseguida la temperatura objetivo de 90°C, se coloca una semilla de xilitol en cada vaso y se espera hasta el día siguiente, controlando el proceso. Al día siguiente se calienta el xilitol otra vez para fundirlo.

### ***Calorímetro diferencial de barrido***

#### **Procedimiento de ensayo.**

En este apartado se hablará acerca de cómo preparar las muestras, y del programa de temperatura utilizado en el experimento.

#### *A.-Preparación de las muestras*

Se toma de las cajas de NETZSCH la base y la tapa que conforman el portamuestras de aluminio. Se agujerea la parte superior de la tapa para que, en el caso de existir volátiles, no aumente demasiado la presión en el interior. La temperatura de evaporación teórica del xilitol no es alcanzada en los ensayos, pero se realiza el agujero por seguridad. Una vez hecho el agujero, se mide el peso de la tapa y el portamuestras en la balanza, se anota el resultado, y se coloca la muestra en su interior. Es muy importante el buen contacto entre la muestra y el suelo de la base, pues un mal contacto puede alterar la señal del DSC. Una vez la muestra está dentro, y haciendo un buen contacto con la base, se procede a pesar el portamuestras y a prensarlo. Se prensa el portamuestras para evitar fugas del líquido del interior.

#### *B.- Ensayo del DSC*

Primero se debe comprobar que la botella del nitrógeno gas, utilizado como gas de purga y para conseguir una atmósfera inerte, y el dewar de nitrógeno líquido, utilizado como refrigerante para el sistema de enfriamiento, estén con la llave de paso abierta. Una vez comprobado, se abre el programa del DSC y se abre el archivo de baseline anteriormente creado. Este archivo de baseline se realiza a priori, para poder crear del sistema de temperaturas utilizando un portamuestras vacío además del de referencia. Cuando este archivo está abierto, se introduce el portamuestras con el material dentro del horno y se nombra un nuevo archivo, conteniendo en el nombre el peso de la muestra y el origen del material. Luego se aceptan las siguientes ventanas que aparecen y comienza el experimento.

#### *C.- Programa de temperaturas*

En una baseline típica se calienta y se enfría la muestra dos veces. El primer calentamiento seguido del enfriamiento se utiliza para conocer y borrar la historia térmica del material, es decir, como ha cambiado su composición debido a factores como la humedad, temperatura, envejecimiento, etc. Una vez realizado este estudio, desaparece este historial, y con la segunda parte del programa de temperaturas se pueden obtener las propiedades termofísicas de los materiales.

Sin embargo, no se puede utilizar un programa de temperaturas con dos calentamientos si se va a utilizar xilitol. Como se ha visto, el xilitol puede encontrarse en estado líquido subenfriado, por lo que, aunque la temperatura del horno baje más allá del punto de fusión, el xilitol no cristalizará y quedará en estado líquido.

Para la medida de las masas de las muestras, se ha utilizado una balanza de precisión AB135-S de Mettler Toledo. Esta balanza de precisión tiene una precisión de 10  $\mu\text{g}$ , y ha sido calibrada con una pesa de 1 mg.

## **Anexo 2. Tabla de características del agitador.**

*Tabla 4. Características del agitador.*

<b>Características técnicas</b>	<b>M2-D PRO</b>
Potencia - Frecuencia	220V – 50/60Hz
Consumo	550W
Cantidad max. agitada (H2O)	20 litros
Medida max. del imán agitador	80 x 10 mm
Motor	Sin escobillas
Rango de velocidad	0... 1.500 rpm
Lectura de velocidad	Pantalla digital LED
Precisión de lectura	1 rpm
Material de la placa calefactora	vitrocerámica
Dimensiones de la placa calefactora	Ø 135 mm
Zona calefactada de la placa	Ø 135 mm
Potencia de calefacción	500 W
Rango de temperatura	de ambiente a 340 °C
Indicación temperatura	Pantalla digital LED
Precisión del control de temperatura	No
Control de seguridad de temperatura	1 °C
Rango de seguridad de la placa calefactora	100...350 °C
Sonda de temperatura externa	Pt1000 (opcional)
Precisión del control de temperatura con sonda de temperatura externa	0,2 °C
Dimensiones	280 x 160 x 65 mm
Peso	2,8 kg
Temperatura de trabajo	5... 40 °C
Humedad max. de trabajo	80%
Protección IP	IP42 (DIN EN60529)
Interfaz RS232	Si

### **Anexo 3. Características del reómetro**

El reómetro tiene dos configuraciones distintas: una cámara de pruebas ambiental u horno y un plato Peltier, permitiendo trabajar en un rango de temperaturas de entre -150 a 600°C. Puede llegar a una velocidad de calentamiento de 60 K/min. Su tecnología de control del par a través de cojinetes magnéticos reemplazando los tradicionales cojinetes que funcionan con aire, provee capacidades de microesfuerzos, siendo ideal para muestras con una viscosidad muy baja. El reómetro tiene diferentes geometrías que permiten caracterizar un rango muy amplio de materiales y viscosidades: conos, platos y cilindros concéntricos con diferentes dimensiones geométricas. El reómetro puede trabajar tanto en modo oscilatorio como rotacional.

Las especificaciones técnicas son citadas abajo:

- Mínimo par en modo oscilatorio: 0,003  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$
- Mínimo par en modo rotacional: 0,01  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$
- Resolución: 0,1  $\mu\text{N}\cdot\text{m}$
- Inercia del motor: 18  $\mu\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{s}$
- Resolución de desplazamiento: 25 nrad
- Rango de fuerza normal: 0,0005-50N